

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】 特開平 7 - 9 7 5 8 7

(43) 【公開日】 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 4 月 1 1 日

(54) 【発明の名称】 H F C 用冷凍機油組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】 C10M11/04 ZAB 9  
159-4H C09K 5/04 ZAB F25B 1/00  
395 Z //(C10M11/04 107:38 101:02  
107:38 105:06 107  
:30 107:32  
107:34 ) C10N 30:00  
40:30

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 O L

【全頁数】 1 0

(21) 【出願番号】 特願平 5 - 2 4 4 3 4 5

(22) 【出願日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 9 月 3 0 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 0 7 8

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地

(72) 【発明者】

【氏名】 北市 昌一郎

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地  
株式会社東芝住空間システム技術研究所内

(72) 【発明者】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 97587

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) April 11 day

(54) [Title of Invention] REFRIGERATOR OIL COMPOSITION FOR HFC

(51) [International Patent Classification 6th Edition] C10M11/04 ZAB 9159-4H C09K 5/04 ZAB F25B 1/00 395 Z //(C10M11/04 107:38 101:02 105:06 107:30 107:32 107:34 ) C10N 30:00 40:30

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 5

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 10

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 244345

(22) [Application Date] 1993 (1993) September 30 days

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003078

[Name] TOSHIBA CORPORATION (DB 69-054-3517)

[Address] Kanagawa Prefecture Kawasaki City Saiwai-ku Horikawa-cho 72

(72) [Inventor]

[Name] Kitaichi Masakazu Tsukasa

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Isogoku Shinsugita-cho 8 Toshiba Corporation (DB 69-054-3517) residence space system technology research laboratory

(72) [Inventor]

【氏名】 福田 岳

[Name] Fukuda peak

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地  
株式会社東芝住空間システム技術研究所内

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Isogo-ku Shinsugita-cho 8 Toshiba Corporation (DB 69-054-3517) residence space system technology research laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

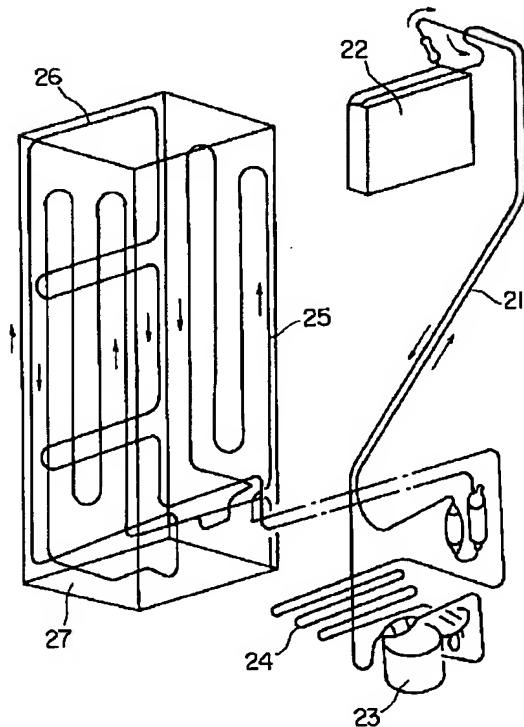
(57) [Abstract]

【目的】 HFC系冷媒を使用する系において、構成部品に支障を生じさせず、耐久性と信頼性を向上させる。

[Objective] Hindrance is not caused in component in system which uses the HFC type coolant, durability and reliability it improves.

【構成】 ハイドロフルオロカーボン系の冷媒と共存して使用される冷凍機油組成物において、この冷凍機油組成物がフッ素系油、炭化水素系油および極性基を有する合成油から構成される。

[Constitution] Coexisting with coolant of hydrofluorocarbon type, it is constituted from the synthetic oil where this refrigerator oil composition has fluorine type oil, hydrocarbon oil and polar group in the refrigerator oil composition which is used.



【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】 ハイドロフルオロカーボン系の冷媒と共存して使用される冷凍機油組成物において、この冷凍機油組成物がフッ素系油、炭化水素系油および極性基を有

[Claim 1] Coexisting with coolant of hydrofluorocarbon type, refrigerator oil composition for HFC which designates that it is constituted from synthetic oil where this refrigerator oil

する合成油から構成されることを特徴とするHFC用冷凍機油組成物。

【請求項2】 請求項1記載のHFC用冷凍機油組成物において、前記フッ素系油が5～50重量%、前記炭化水素系油が5～50重量%および前記極性基を有する合成油が10～90重量%からなることを特徴とするHFC用冷凍機油組成物。

【請求項3】 請求項2記載のHFC用冷凍機油組成物において、前記ハイドロフルオロカーボン系の冷媒が2以上のハイドロフルオロカーボン系の冷媒を混合してなる混合冷媒であることを特徴とするHFC用冷凍機油組成物。

【請求項4】 密閉された容器内に圧縮機構が収容され、冷媒として2以上のハイドロフルオロカーボン系の冷媒を混合してなる混合冷媒を、冷凍機油としてフッ素系油が5～50重量%、炭化水素系油が5～50重量%および極性基を有する合成油が10～90重量%からなる冷凍機油組成物を使用することを特徴とする密閉型圧縮機。

【請求項5】 冷媒と、前記冷媒を低圧より高圧に圧縮する圧縮機構と、前記高圧に圧縮された冷媒を冷却する凝縮機構と、前記凝縮された冷媒を膨脹させる膨脹機構と、前記膨脹した冷媒を蒸発させる蒸発機構とからなる密閉された冷凍サイクルを有する冷凍装置において、

前記冷媒として2以上のハイドロフルオロカーボン系の冷媒を混合してなる混合冷媒を、冷凍機油としてフッ素系油が5～50重量%、炭化水素系油が5～50重量%および極性基を有する合成油が10～90重量%からなる冷凍機油組成物を含むことを特徴とする冷凍装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、冷凍機油組成物に係わり、とくにハイドロフルオロカーボン（以下HFCと略称する）系の冷媒を使用する冷凍機油組成物およびそれらを使用する密閉型圧縮機、冷凍装置に関する。

composition has the fluorine type oil, hydrocarbon oil and polar group in refrigerator oil composition which is used, as a feature.

[Claim 2] In refrigerator oil composition for HFC which is stated in Claim 1, the aforementioned fluorine type oil refrigerator oil composition for HFC which designates that the synthetic oil where 5 to 50 weight % and aforementioned hydrocarbon oil have 5 to 50 weight % and the aforementioned polar group consists of 10 to 90 weight % as feature.

[Claim 3] Coolant of aforementioned hydrofluorocarbon type mixing coolant of hydrofluorocarbon type of the 2 or more in refrigerator oil composition for HFC which is stated in Claim 2, the refrigerator oil composition for HFC which designates that it is a mixed coolant which becomes as a feature.

[Claim 4] With mixed coolant where compression mechanism is accommodated inside container which is closed airtight mixing coolant of hydrofluorocarbon type of 2 or more as the coolant, becomes, as refrigeration oil fluorine type oil sealed type compressor which designates that the refrigerator oil composition where synthetic oil where 5 to 50 weight % and hydrocarbon oil have 5 to 50 weight % and polar group consists of 10 to 90 weight % is used as feature.

[Claim 5] Refrigerant and aforementioned refrigerant from low pressure condenser structure and aforementioned condensation which cool compression mechanism which is compressed in high pressure and refrigerant which was compressed to aforementioned high pressure expansion mechanism and aforementioned expansion which refrigerant which is done expansion are done refrigerant which is done in freezer which possesses refrigeration cycle which consists of evaporator structure which evaporates and is closed airtight,

Mixing coolant of hydrofluorocarbon type of 2 or more as aforementioned coolant, with mixed coolant which becomes, as refrigeration oil fluorine type oil freezer which designates that refrigerator oil composition where synthetic oil where 5 to 50 weight % and the hydrocarbon oil have 5 to 50 weight % and polar group consists of 10 to 90 weight % is included as feature.

#### [Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of Industrial Application] This invention relates to refrigerator oil composition, regards refrigerator oil composition and use those the sealed type compressor and freezer which use coolant of especially hydrofluorocarbon (HFC below it abbreviates.) type.

【0002】

【従来の技術】オゾン層の破壊に繋がるフロンの使用が規制されるとともにオゾン層を破壊しないHFC系の冷媒を使用した冷凍装置の開発が早急に必要とされている。

【0003】冷凍装置は、蒸発、圧縮、凝縮、膨張の4つの作用からなる冷凍サイクルが組込まれた空気調和機や冷蔵庫等に代表される。冷凍サイクルにおいて、冷媒は液体から気体へ、気体から液体へ変化を繰り返しながら循環している。また冷媒圧縮機の内部には圧縮機構の潤滑を円滑にするために冷凍機油組成物が封入されている。

【0004】冷蔵庫を例にとり、冷凍サイクルを図1により説明する。冷媒は圧縮機構である圧縮機23により圧縮され、凝縮機構である受台パイプ24、放熱パイプ25、クリーンパイプ26を通り冷却され、膨張機構であるキャピラリーチューブ21を通り膨張し、蒸発機構である蒸発器22において蒸発し、冷蔵庫27内を冷却する。その後再び圧縮機23で圧縮される。

【0005】従来、このような密閉型冷凍サイクルの冷媒としては、ジクロロジフルオロエタン（以下 CFC12と称する）やモノクロロジフルオロメタン（以下 HCFC22と称する）が主に用いられており冷凍サイクル内を循環している。また圧縮機23の潤滑性を保つために封入される冷凍機油としては、CFC12や HCFC22 に対して溶解性を示すナフテン系やパラフィン系鉱油が用いられている。しかしながら、最近上記冷媒（CFC12、HCFC22）等のフロン放出がオゾン層の破壊に繋がり、人体や生物系に深刻な影響を与えることがはっきりしてきたため、オゾン破壊係数ODP値の高いCFC12（ODP値；1.0）やODP値が0以上であるHCFC22（ODP値；0.05）等は段階的に使用が削減され、将来的には使用しない方向に決定している。

【0006】このような状況下にあって、HCFC22の代替冷媒として、ODP値が0であり塩素を含有しないフロンとして、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（以下 HFC134aと称する）、1,1-ジフルオロエタン（以下 HFC152aと称する）、ジフルオロメタン（以下 HFC32と称する）、ペンタフルオロエタン（以下 HFC125と称する）、1,1,1-トリフルオロエタン（以下 HFC143aと称する）等が開発されている。また、これらの冷媒単体では十分な冷凍特性を得られない場合は、共沸混合物とならない場合においても、上述の冷媒単体を組み合わせた混合冷

[0002]

[Prior Art] As use of freon which is connected to destruction of ozone layer is regulated development of freezer which uses refrigerant of the HFC type which does not destroy ozone layer is needed urgently.

[0003] Freezer is represented in air conditioner and refrigerator etc where therefrigeration cycle which consists of action of 4 of evaporation, compression, condensation and expansion is installed. In refrigeration cycle, coolant is circulating while from liquid to the gas, from gas repeating change to liquid. In addition in inside of coolant compressor refrigerator oil composition is enclosed in order to make lubrication of compression mechanism smooth.

[0004] Refrigerator is taken as example, refrigeration cycle is explained with Figure 1. refrigerant is compressed by compressor 23 which is a compression mechanism, passes by the anvil pipe 24, heat release pipe 25 and clean pipe 26 which are a condenser structure and is cooled, passes by capillary tube 21 which is a expansion mechanism and expansion does, evaporates in evaporator 22 which is a evaporator structure, cools inside the refrigerator 27. after that it is compressed again with compressor 23.

[0005] Until recently, dichloro difluoroethane (It names CFC 12 below .) and monochlorodifluoromethane (It names HCFC 22 below .) is used mainly as the coolant of this kind of sealed type refrigeration cycle, inside refrigeration cycle is circulating. In addition as refrigeration oil which is enclosed because lubricity of the compressor 23 is maintained, show solubility vis-a-vis CFC12 and HCFC 22 the naphthene type and paraffin type mineral oil which are used. But, recently above-mentioned coolant (CFC12 and HCFC 22) or other freon discharge is connected to the destruction of ozone layer, because it is clear, that serious effect is produced on human body and organism system, CFC12 where ozone depletion potential ODP value is high (ODP value ; 1.0) and HCFC 22 (ODP value ; 0.05) etc where ODP value is 0 or greater use is reduced by stepwise, in future is decisive in direction which is not used.

[0006] It being under this kind of status, ODP value is 0 as replacement coolant of HCFC 22, and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (It names HFC134a below .), 1,1-difluoroethane (It names HFC 152a below .), difluoromethane (It names HFC32 below .), pentafluoroethane (It names HFC 125 below .) and 1,1,1-trifluoroethane (It names HFC 143a below .) etc are developed as the freon which does not contain chlorine. In addition, case sufficient frozen characteristic it is not acquired with the refrigerant unit, when it does not become azeotrope

媒が開発されている。たとえば、HFC32／HFC125（重量比 60/40）、HFC32／HFC134a（重量比 25 ～ 30/70 ～ 75）、HFC134a／HFC125（重量比 55/45）等の 2 種混合や、HFC32／HFC134a／HFC125（重量比 30/60/10）、HFC125／HFC143a／HFC134a（重量比 44/52/4）等の 3 種混合 HFC 系の冷媒が開発されている。これらの混合冷媒を構成する各 HFC は各冷凍機油に対する挙動も異なるため、とくにこれらの混合冷媒に適した冷凍機油の開発が望まれている。

【0007】冷凍機油が封入される冷媒圧縮機を図 2 をもとに説明する。図 2 は密閉型回転式圧縮機を破断して示す例である。密閉されたケーシング 1 内にステータ 2 とロータ 3 とで構成されるモータ機構 4 が設置されている。またモータ機構 4 の下部に圧縮機構 5 を設け、シャフト 8 を介してモータ機構 4 により圧縮機構 5 を駆動する。圧縮機構 5 によって、図示しないアキュムレータを介して供給管 6 から導入された冷媒を圧縮し、ケーシング 1 内に一旦吐出させた後、ケーシング 1 の上部に設けられた吐出管 7 から冷凍機側に冷媒を供給する。なお、圧縮機構 5 を潤滑するために冷凍機油 20 が収容されている。なお、図 2 において、9 は軸受け、10 はシリンダ、11 はサブベアリング、12 はクランク、13 はローラ、14 はブレード、15 はスプリングを表す。冷媒圧縮機としては、この他にピストンと往復運動式用シリンダによって圧縮機構が構成される密閉型往復運動式冷媒圧縮機等がある。

【0008】このような、冷媒圧縮機に用いられる冷凍機油に必要な特性として、サイクル内の油戻りを良好とするために冷媒との相溶性を有すること、圧縮機構部の各摺動部材を円滑に作動させるために適度な潤滑性を有すること、圧縮機構部の各摺動部材に錆や腐食を発生させることなく、また有機絶縁材料部品の絶縁性を低下させないことが必要である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の要求特性を満たす HFC 用冷凍機油組成物が開発されていないのが実状である。たとえば、従来の冷凍機油である鉱油にはほとんど溶解しない HFC134a 等に溶解する冷凍機油としてポリエステル系油、ポリエーテル系油、ポリカーボネート系油、フッ素系油などが知られているが

in, regarding, mixed coolant which combines above-mentioned refrigerant unit is developed. refrigerant of for example HFC32 / HFC 125 (weight ratio 60/40), HFC32 / HFC134a (weight ratio 25 to 30/70 to 75), HFC134a / HFC 125 (weight ratio 55/45) or other 2 kinds mixture and HFC32 / HFC134a / HFC 125 (weight ratio 30/60/10) and the HFC 125 / HFC 143a / HFC134a (weight ratio 44/52/ 4) or other 3 kinds mixed HFC type is developed. As for each HFC which forms these mixed coolant because also behavior for each refrigeration oil differs, development of refrigeration oil which is suited for especially these mixed coolant is desired.

[0007] Refrigerant compressor where refrigeration oil is enclosed is explained on basis of the Figure 2. Figure 2 breaking sealed type rotary type compressor, is example which it shows. motor mechanism 4 which with stator 2 and rotor 3 is formed inside the casing 1 which is closed airtight is installed. In addition compression mechanism 5 is provided in bottom of motor mechanism 4, through the shaft 8, compression mechanism 5 is driven with motor mechanism 4. With compression mechanism 5, through unshown accumulator, refrigerant which is introduced from the supply pipe 6 is compressed, from discharge tube 7 which inside casing 1 after discharging, is provided once in upper part of casing 1 refrigerant is supplied on refrigerator side. Furthermore, refrigeration oil 20 has been accommodated in order the lubrication to do compression mechanism 5. Furthermore, as for 9 as for bearing and 10 as for cylinder and 11 as for sub bearing and 12 as for the crank and 13 as for roll and 14 as for the shoe and 15 spring is displayed in Figure 2. As refrigerant compressor, in addition a sealed type reciprocating refrigerant compressor etc where compression mechanism is formed a piston and by cylinder for reciprocating there is.

[0008] This kind of, It possesses compatibility of coolant in order to make oil return inside the cycle satisfactory as characteristic which is necessary for refrigeration oil which is used for coolant compressor, in addition insulating property of organic insulating material part it is necessary without each rubbing member of compression mechanism section it possesses the suitable lubricity in order to operate smoothly, generating rust and corrosion in each rubbing member of compression mechanism section, not to decrease.

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] But, fact that refrigeration oil composition for HFC which fills up the above-mentioned required property is not developed is actual condition. polyester oil, polyether type oil, polycarbonate-based oil and fluorine type oil etc are known as the refrigeration oil which is melted in HFC134a etc which is

、混合HFC系冷凍機油用冷凍機油としてはつぎのような問題がある。

【0010】上述の各冷凍機油とHFC系冷媒との相溶性を調べた結果を表1に示す。

【表1】

冷媒 温度 (°C)	HFC32		HFC125		HFC143a		HFC134a	
	0	20	0	20	0	20	0	20
冷凍機油								
フッ素系油	×	×	○	○	○	○	×	△
ポリエステル系油	×	○	○	○	×	△	○	○
ポリエーテル系油	○	○	○	○	×	×	○	○
ポリカーボネート系油	○	○	○	○	×	△	○	○

注) ○ ; 冷凍機油 / 冷媒 = 1 / 4 に完全溶解する。

△ ; 冷凍機油 / 冷媒 = 1 / 4 に一部溶解する。

× ; 冷凍機油 / 冷媒 = 1 / 4 で分離する。

表1より、各冷媒単体に対して共通して相溶性を有する単一の油がないこと、つまりポリエステル系油、ポリエーテル系油、ポリカーボネート系油はHFC143aと相溶性が0°C付近で悪いこと、フッ素系油ではHFC32と相溶性が悪いことなどが挙げられる。したがって、一種類の冷凍機油ではHFC32またはHFC143aが含まれる混合冷媒に対して良好な相溶性を有する冷凍機油が存在しないとの問題がある。

【0011】また、ポリエステル系油、ポリエーテル系油、ポリカーボネート系油は吸湿性が高いため長期間使用すると圧縮機内の金属材料に錆や腐食の発生、有機材料の電気絶縁性の不足等の品質低下を招くという問題がある。この他に水分の影響として分子内にエステル基を有する冷凍機油の場合、油自身や有機材料の加水分解が生じ、著しい品質低下をもたらす長期間の使用に耐えないという問題がある。

【0012】さらに、潤滑性の面からは、従来の鉱油系冷凍機油には環状化合物が含まれており、油膜形成能力が比較的高かったのに対し、上述のポリエステル系油等は、環状化合物が含まれてなく鎖状化合物であり、厳しい摺動条件では適切な油膜厚さを保つことができない。また、従来使用されていたCFCまたはHCFC系冷媒

not melted for the most part in mineral oil which is a for example conventional refrigeration oil, but there is next kind of problem as refrigeration oil for mixed HFC coolant.

[0010] Result of inspecting compatibility of above-mentioned each refrigeration oil and HFC type coolant is shown in Table 1.

[Table 1]

Being in common from Table 1, vis-a-vis each refrigerant unit, there is not a single oil which possesses compatibility, in other words, polyester oil, polyether type oil and polycarbonate-based oil HFC 143a and compatibility being 0 °C vicinity, are bad, with the fluorine type oil you can list HFC32 and fact that etc compatibility is bad. Therefore, with refrigeration oil of one kind vis-a-vis mixed coolant where the HFC32 or HFC 143a is included unless refrigeration oil which possesses the satisfactory compatibility exists, there is a problem.

[0011] In addition, as for polyester oil, polyether type oil and polycarbonate-based oil because the moisture absorption is high, when long term use it does, there is a problem that causes the insufficient or other quality decrease of electrically insulating property of occurrence and organic material of the rust and corrosion to metallic material inside compressor. In addition in case of refrigeration oil which possesses ester group in the intramolecular as influence of water, there is a problem that it brings the quality decrease which hydrolysis of oil itself and organic material occurs, is considerable and does not withstand use of long period.

[0012] Furthermore, cyclic compound is included by conventional mineral oil type refrigeration oil from aspect of the lubricity, vis-a-vis oil film forming capacity being high relatively, above-mentioned polyester oil etc is chain compound cyclic compound not to be included, with harsh sliding condition it is not possible to maintain appropriate oil film thickness. In

では、分子中の Cl 原子が圧縮機構における金属基材の Fe 原子と反応して塩化鉄膜を形成し、この塩化鉄膜が自己潤滑膜として作用し、耐摩耗性向上に寄与していた。これに対して HFC 系冷媒では分子中に Cl 原子が存在しないために塩化鉄のような自己潤滑膜が形成されず潤滑性で不利である。したがって、摺動部での材質変更や、設計変更によって潤滑性不足を改善しなければならないという問題がある。

【0013】また、HFC 系冷媒と上述のポリエステル系油等を冷凍装置に用いた場合、冷凍サイクル部の低温でかつ冷媒リッチ部分であるキャピラリーチューブ等の膨脹機構部において、冷媒圧縮機や冷凍サイクル製造過程で洗浄残渣として残存する物質が析出する問題がある。

【0014】このように CFC12 または HCFC22 に代替する冷媒である HFC 系冷媒を使用するに際して、相溶性、吸湿性、潤滑性等の点から上述のポリエステル系油等の単一冷凍機油を使用すると、構成部品に欠陥が生じて品質ならびに耐久性が大きく低下するという問題があった。

【0015】本発明は、このような従来の事情に対処してなされたもので、とくに冷媒として混合 HFC 系冷媒を使用する系において、構成部品に支障を生じさせず、耐久性と信頼性を向上させることのできる冷凍機油組成物を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段および作用】 HFC 系の冷媒と共存して使用される本発明の冷凍機油組成物は、フッ素系油、炭化水素系油および極性基を有する合成油から構成されることを特徴とする。

【0017】本発明に係わる HFC 系の冷媒は、炭素、弗素、水素からなる化合物であって、従来の冷媒である CFC12、HCFC22 を代替するものをいう。たとえば HFC134a、HFC152a、HFC32、HFC125、HFC143a を例示することができる。これらの HFC は単独でも、2 種以上の混合物としても使用することができる。たとえば、2 種混合物として HFC32 / HFC125 (重量比 60/40)、HFC32 / HFC134a (重量比 25 ~ 30/70 ~ 75)、HFC134a / HFC125 (重量比 55/45) 等を、3 種混合物として HFC32 / HFC134a / HFC125 (重量比 30/60/10)、HFC125 / HFC143a / HFC134a (重量比 44/52/4) 等を例示することができる。

addition, with CFC or HCFC refrigerant which is used until recently, reacting with Fe atom of metal substrate Cl atom in molecule in compression mechanism, it formed iron chloride membrane, this iron chloride membrane it operated as the self lubrication membrane, had contributed to abrasion resistance improvement. With HFC type coolant self lubrication membrane like iron chloride because Cl atom does not exist in molecule is not formed vis-a-vis this and it is disadvantageous with lubricity. Therefore, with sliding part lubricity insufficiency must be improved with material modification and design change, there is a problem.

[0013] In addition, when HFC type coolant and above-mentioned polyester oil etc are used for freezer, there is a problem which substance which remains as the washing residue precipitates with coolant compressor and refrigeration cycle production process and in the capillary tube or other expansion mechanism which is a coolant rich portion with low temperature of refrigeration cycle section.

[0014] This way when HFC type coolant which is a coolant which is substituted in the CFC12 or HCFC22 is used, when above-mentioned polyester oil or other single refrigeration oil is used from compatibility, moisture absorption and lubricity or other point, defect occurring in the component, there was a problem that quality and durability decrease largely.

[0015] As for this invention, coping with this kind of conventional situation, being something which you can do, it does not cause hindrance in component in the system which uses mixed HFC coolant as especially coolant, durability and the reliability it designates that refrigerator oil composition which can improve is offered as the objective.

[0016]

<means and action in order to solve problem> Coexisting with coolant of HFC type, refrigerator oil composition of this invention which is used designates that it is constituted from synthetic oil which possesses fluorine type oil, hydrocarbon oil and polar group as feature.

[0017] Refrigerant of HFC type which relates to this invention being a compound which consists of carbon, fluorine and hydrogen, means that it can substitute CFC12 and HCFC22 which are a conventional refrigerant. It is possible to illustrate for example HFC134a, HFC152a, HFC32, the HFC125 and HFC143a. Being independent, as blend of 2 kinds or more you can use these HFC. As for example 2 kinds blend, it is possible to illustrate HFC32 / HFC134a / HFC125 (weight ratio 30/60/10) and HFC125 / HFC143a / HFC134a (weight ratio 44/52/4) etc with HFC32 / HFC125 (weight ratio 60/40), HFC32 / HFC134a (weight ratio 25 to 30/70 to 75) and HFC134a / HFC125 (weight ratio 55/45) etc, as 3 kinds

【0018】本発明に係わるフッ素系油は、炭素、弗素、酸素からなる化合物であって、分子内に少なくとも  $-CF_2-O-CF_2-$  の化学構造を有している化合物をいう。さらに具体的には以下の式で表される化合物をいう。

【化1】

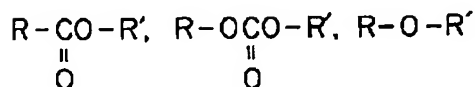


ここで、 $n$  は 10 ~ 60 の整数をいう。

【0019】本発明に係わる炭化水素系油は、炭素と水素からなる化合物であって、冷媒圧縮機や冷凍サイクル製造過程で洗浄残渣として残存しやすい炭化水素系ワックスを溶解する能力のあるナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン系合成油がとくに好ましい。これら炭化水素系油は、全体として  $-40 \sim 120$  °C の温度範囲において液状を呈するものであれば使用できる。具体的にナフテン系鉱油を例示するとスニソ 3G、スニソ 4G 等（サンオイル社製、商品名）等があり、パラフィン系鉱油を例示するとフレオール S15、フレオール S32、フレオール S56 等（日鉱共石油社製、商品名）等があり、アルキルベンゼン系合成油を例示するとアトモス HAB32、アトモス HAB56（日本石油社製、商品名）等がある。

【0020】本発明に係わる極性基を有する合成油は、分子内に双極子モーメントを有する官能基を含む化合物をいう。双極子モーメントを有する官能基としては以下の化学構造を挙げることができる。

【化2】



ここで  $R$ 、 $R'$  は官能基に結合する残基を表す。このような極性基を有する合成油の例としては、ポリエステル系油、ポリエーテル系油、ポリカーボネート系油であって、少なくとも HFC の単独または混合物を溶解させることができ、かつ冷凍サイクル内において摺動部材間の潤滑性を保つ化合物をいう。

blend.

[0018] Fluorine type oil which relates to this invention being a compound which consists of the carbon, fluorine and oxygen, is compound which has possessed the chemical structure of  $-CF_2-O-CF_2-$  at least in intramolecular. Furthermore it is compound which is displayed concretely with formula below.

[Chemical Formula 1]

Here,  $n$  is integer of 10 to 60.

[0019] As for hydrocarbon oil which relates to this invention, being a compound which consists of carbon and hydrogen, naphthene type mineral oil, paraffin type mineral oil and the alkylbenzene synthetic oil which have capacity which melts hydrocarbon wax which is easy to remain as washing residue especially are desirable with refrigerant compressor and refrigeration cycle production process. If these hydrocarbon oil as entirety are something which displays liquid in the temperature range of  $-40$  to  $120$  °C, you can use. When naphthene type mineral oil is illustrated concretely, there is a (sun oil supplied and tradename) etc such as スニソ 3G, and スニソ 4G when paraffin type mineral oil is illustrated, there is a (Japan Energy Corporation (DN 69-056-8118) supplied and tradename) such as deviation of S15, deviation of S32 and deviation of S56 when alkylbenzene synthetic oil is illustrated, there is a Atmos HAB32 and a Atmos HAB56 (Nippon Oil Co. Ltd. (DB 69-056-8167) supplied and tradename) etc.

[0020] Synthetic oil which possesses polar group which relates to this invention is the compound which includes functional group which possesses dipole moment in intramolecular. chemical structure below can be listed as functional group which possesses dipole moment.

[Chemical Formula 2]

$R$  and  $R'$  display residue which is connected to the functional group here. Being a polyester oil, a polyether type oil and a polycarbonate-based oil as example of synthetic oil which possesses this kind of polar group, it is compound which it is possible, at least to melt alone or mixture of HFC, maintains lubricity between the rubbing member at same time in inside refrigeration cycle.



【0021】ポリエステル系油は、水酸基とカルボキシル基との反応によって生成するエステル結合を分子内に有する化合物をいう。ポリエステル系油のなかでも、ネオペンタンジオール、ネオペンタントリオール、ペンタエリトリールなどのヒンダードアルコール類とモノカルボン酸類またはジカルボン酸類との反応生成物であるポリエステル系油（たとえば特開平2-71893号公報記載のポリエステル系油）がHFCとの相溶性に優れ、また冷凍サイクル内における摺動部材間の潤滑性にも優れているため好適である。

【0022】ポリエーテル系油は、エーテル結合を分子内に有する化合物をいう（たとえば米国特許番号4755316号公報記載のポリエーテル系油）。多価アルコールとアルキレンオキサイドとの反応物であるポリアルキレングリコールが好適である。具体的にはグリセリンとプロピレンオキサイドとの反応生成物などを挙げることができる。

【0023】ポリカーボネート系油は、炭酸エステル結合を分子内に有する化合物をいう（たとえば特開平3-149295号公報、特開平3-247695号公報記載のポリカーボネート系油）。

【0024】本発明に係わる冷凍機用組成物は、(a) フッ素系油と、(b) ナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン系合成油の少なくとも1種の炭化水素系油と、(c) ポリエステル系油、ポリエーテル系油、ポリカーボネート系油の少なくとも1種の極性基を有する合成油とを混合してなることを特徴としている。

また、本発明の冷凍機油は、必要に応じて硫黄系、燐系、ハロゲン系の極圧添加剤、もしくは耐摩耗性向上剤や酸化防止剤、耐熱性向上剤、腐食防止剤（特に銅用金属不活性化剤）、加水分解防止剤、消泡剤などを含んでもよい。本発明の冷凍機油組成物の動粘度値（40℃）としては、20~100 mm<sup>2</sup>/sが好適である。

【0025】本発明に係わる冷凍機用組成物を構成する各油成分と混合冷媒との相溶性を表2に、各油成分の吸湿性を表3に示す。また、各油成分の潤滑性を図3に示すような摩耗試験装置を用いて測定した。この装置は、試験用シャフト31をVブロック32、33で挟み込み、Vブロック32の締め付けによる荷重を一定の値に設定し、試験用シャフト31の回転を290rpmの一定の摺動速度条件とし、冷凍機油の温度を調節しながら冷媒を吹込み、一定時間後の試験用シャフト31の摩耗量を調べるものである。吹込む冷媒はHFC134aを使用した

[0021] Polyester oil is compound which possesses ester bond which is formed with the reaction with hydroxy group and carboxyl group in intramolecular. Because it is superior even in lubricity between rubbing member where even in polyester oil, polyester oil (It stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-71893 disclosure polyester oil) which is a reaction product of neopentane diol, the neopentane triol, pentaerythritol or other hindered alcohols and mono carboxylic acid or dicarboxylic acids is superior in compatibility of HFC, in addition inside refrigeration cycle it is ideal.

[0022] Polyether type oil is compound which possesses ether bond in intramolecular, (It stated in for example U.S. Patent number 4755 31 6 disclosure polyether type oil). polyalkylene glycol which is a reaction product of polyhydric alcohol and alkylene oxide is ideal. Concretely glycerine and reaction product etc of propylene oxide can be listed.

[0023] Polycarbonate-based oil is compound which possesses carbonate ester connection in intramolecular, (It stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-149295 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-247695 disclosure polycarbonate-based oil).

[0024] Composition for refrigerator which relates to this invention, (a) fluorine type oil and the (b) naphthene type mineral oil, hydrocarbon oil and (c) polyester oil of at least 1 kind of paraffin type mineral oil and the alkylbenzene synthetic oil, mixing with synthetic oil which possesses polar group of the at least 1 kind of polyether type oil and polycarbonate-based oil, has designated that it becomes a feature. refrigeration oil of and this invention, according to need sulfurous and phosphorus system, the extreme pressure additive, or abrasion resistance improver and antioxidant, heat resistance improver and corrosion inhibitor of the halogen type (metal inactivator for especially copper), may include antihydrolysis agent and foam inhibitor etc. kinematic viscosity value of refrigerator oil composition of this invention (40 °C) as, 20 to 100 mm<sup>2</sup>/s is ideal.

[0025] Compatibility of each oil component and mixed coolant which form composition for the refrigerator which relates to this invention in Table 2, moisture absorption of each oil component is shown in Table 3. In addition, it measured making use of kind of wear tester which shows the lubricity of each oil component in Figure 3. This equipment shaft 31 for test while load due to tightening the inserting and V-block 32 with V-block 32, 33 to fixed value setting, the revolution of shaft 31 for test as fixed sliding rate condition of 290 rpm designating temperature of refrigeration oil adjusting refrigerant it

。その結果を図 4 に示す。

issomething which inspects amount of wear of shaft 31 for test of after recording and constant time. refrigerant which it blows used HFC134a. Result is shown in Figure 4.

【表 2】

[Table 2]

冷凍機油 \ 冷媒	HFC32/125	HFC32/134a	HFC32/ 134a/125	HFC143a/ 125/134a
フッ素系油	○	△	○	○
炭化水素系油	×	×	×	×
ポリエステル系油	○	○	○	△
ポリエーテル系油	○	○	○	○
ポリカーボネート系油	○	○	○	○

注) ○ ; 冷凍機油 / 冷媒 = 1 / 4 に 20 °C で完全溶解する。

△ ; 冷凍機油 / 冷媒 = 1 / 4 に 20 °C で一部溶解する。

× ; 冷凍機油 / 冷媒 = 1 / 4 に 20 °C で分離する。

【表 3】

[Table 3]

冷凍機油	飽和水分量 (ppm)
フッ素系油	50
ナフテン系鉱油	50
パラフィン系鉱油	50
アルキルベンゼン	50
ポリエステル系油	2000
ポリエーテル系油	10000
ポリカーボネート系油	3000

注) 測定温度 20 °C

本発明に係わるフッ素系油は飽和水分量が 50ppm と低い。しかし HFC32 および HFC134a との相溶性が良好でなく、また他の冷凍機油とも溶解せず相互に分離しやすい。さらに比重が使用温度範囲において他の冷凍機油や冷媒よりも高いため、冷媒圧縮機中に存在した場合、共存する冷媒および冷凍機油組成物の最下層に存在することになる。このことは、冷媒圧縮機起動時における摺動部の潤滑性向上にとくに寄与する作用がある。

【0026】本発明に係わる炭化水素系油は飽和水分量が 50ppm と低い。また HFC 系冷媒との相溶性は有しないが摺動部の潤滑性向上に寄与する作用がある。さらに炭化水素系油はキャピラリーチューブ等の膨脹機構部における主要な析出物質である炭化水素系ワックスを溶解

Fluorine type oil which relates to this invention saturating water content 50 ppm is low. But compatibility of HFC32 or HFC134a not to be satisfactory, in addition it does not melt either other refrigeration oil and is easy to separate mutually. Furthermore because density it is high in comparison with other refrigeration oil and coolant in use temperature range, when it exists in coolant compressor, it means to exist in bottommost layer of coolant and refrigerator oil composition which coexist. As for this, there is action which especially contributes to the lubricity improvement of sliding part at time of coolant compressor starting.

[0026] Hydrocarbon oil which relates to this invention saturating water content 50 ppm is low. In addition compatibility of HFC type coolant does not have, but there is action which contributes to lubricity improvement of sliding part. Furthermore as for hydrocarbon oil there is action which melts

する作用がある。冷媒や冷凍機油に対する天然パラフィンワックスの溶解度を図5に示す。このように冷凍機油組成物として炭化水素系油が存在すると炭化水素系ワックスを溶解し、低温においても析出物質の析出を防ぐことができ、冷凍装置として良好な性能の維持や耐久性の向上が図れる作用がある。

【0027】本発明に係わる極性基を有する合成油はHFC系冷媒との良好な相溶性を有し冷凍機油として油戻りの点で寄与する作用がある。

【0028】上述のように本発明の冷凍機用組成物は、HFC系の冷媒と共に使用するのに際して、必ずしも完全に相溶しない各成分を組み合わせることにより冷凍装置として良好な性能の維持や耐久性の向上を図ることができる。

【0029】本発明のHFC冷凍機用組成物の配合比率は、フッ素系油が5～50重量%、炭化水素系油が5～50重量%および極性基を有する合成油が10～90重量%からなることを特徴とする。

【0030】HFC冷凍機用組成物におけるフッ素系油または炭化水素系油の混合比率に対するHFC系の混合冷媒の相溶性を表4に示す。

【表4】

冷媒 冷凍機油の割合		HFC32/125	HFC32/134a	HFC32/125/134a
フッ素系油	0	○	○	○
	20	○	○	○
	40	○	△	△
	60	×	×	×
	80	×	×	×
炭化水素系油	0	○	○	○
	20	○	○	○
	40	○	○	○
	60	×	×	×
	80	×	×	×

注) ○: 冷凍機油/冷媒 = 1/4 に 20℃ で完全溶解する。

△: 冷凍機油/冷媒 = 1/4 に 20℃ で一部溶解する。

×: 冷凍機油/冷媒 = 1/4 に 20℃ で分離する。

なお、冷凍機油の割合において残りはポリエステル系油である。

hydrocarbon wax which is a principal precipitated matter in capillary tube or other expansion mechanism solubility of natural paraffin wax for refrigerant and refrigeration oil is shown in the Figure 5. This way when hydrocarbon oil exists as refrigerator oil composition as freezer maintenance of satisfactory performance and can assure improvement of durability action where it melts hydrocarbon wax, it is possible, to prevent the precipitation of precipitated matter, regarding low temperature there is.

[0027] Contributes in point of oil return there is action where synthetic oil which possesses polar group which relates to this invention has the satisfactory compatibility of HFC type coolant and as refrigeration oil.

[0028] Above-mentioned way as for composition for refrigerator or of this invention, combining each component which is not always mixed completely with the coolant of HFC type in case of, in order to use it is possible to assure improvement of maintenance and durability of the satisfactory performance, due to especially as freezer.

[0029] Mixing ratio of composition for HFC refrigerator of this invention fluorine type oil designates that synthetic oil where 5 to 50 weight % and hydrocarbon oil have 5 to 50 weight % and the polar group consists of 10 to 90 weight % as feature.

[0030] Compatibility of mixed coolant of HFC type for mixing ratio of fluorine type oil or the hydrocarbon oil in composition for HFC refrigerator is shown in Table 4.

[Table 4]

フッ素系油または炭化水素系油が50重量%をこえると、

When fluorine type oil or hydrocarbon oil exceeds 50 weight%,

HFC系冷媒との相溶性が悪くなるため、冷凍サイクルからの油戻りが十分でなくなる。またフッ素系油が5重量%未満では冷媒圧縮機起動時における摺動部の潤滑性が向上せず、炭化水素系油が5重量%未満では炭化水素系ワックスの溶解性が悪くなる。

【0031】HFC冷凍機用組成物中の極性基を有する合成油の混合比率と摩耗量比との関係を測定した結果を図6に示す。極性基を有する合成油の混合比率が90重量%をこえると潤滑性が悪くなる。また10重量%未満では油戻りが十分でなくなる。

【0032】以上のように、フッ素系油が5~50重量%、炭化水素系油が5~50重量%および極性基を有する合成油が10~90重量%の範囲にあると冷凍装置の正常な運転ができるようになる。

【0033】本発明のHFC用冷凍機油組成物は、とくにHFC系の冷媒が2以上のHFC系の冷媒を混合してなる混合冷媒と共存して使用する場合に適する。そして、HFC用冷凍機油組成物の各油成分は、混合冷媒の各冷媒成分に対応して混合することができる。

【0034】たとえばフッ素系油は、HFC143aを含む混合冷媒において、水分量の低減と冷媒圧縮機起動時における起動特性を向上させることができる。炭化水素系油は、すべてのHFC用混合冷媒において、水分量を低減させるとともにキャピラリーチューブ等の膨脹機構部における析出物質の析出を抑えることができる。極性基を有する合成油はHFC143aを含む混合冷媒においても表2に示すように相溶性を有しているので、油戻りが十分にできるようになる。

【0035】本発明の密閉型圧縮機は、上述のHFC系の混合冷媒を使用する系において冷凍機油としてフッ素系油が5~50重量%、炭化水素系油が5~50重量%および極性基を有する合成油が10~90重量%からなる冷凍機油組成物を使用することを特徴とする。本発明に係わる密閉型圧縮機としては、回転式圧縮機、往復式圧縮機、ペーン式圧縮機等を挙げることができる。

【0036】本発明の冷凍装置は、冷媒と、この冷媒を低圧より高圧に圧縮する圧縮機構と、高圧に圧縮された冷媒を冷却する凝縮機構と、凝縮された冷媒を膨脹させる膨脹機構と、膨脹した冷媒を蒸発させる蒸発機構とからなる密閉された冷凍サイクルを有する冷凍装置において、冷媒として2以上のHFC系の冷媒を混合してなる

because compatibility of the HFC type coolant becomes bad, oil return from refrigeration cycle it becomes not to be a fully. In addition fluorine type oil under 5 weight% lubricity of sliding part at the time of refrigerant compressor starting does not improve, hydrocarbon oil under 5 weight% the solubility of hydrocarbon wax becomes bad.

[0031] Result of measuring relationship between mixing ratio and amount of wear ratio of synthetic oil which possesses polar group in composition for the HFC refrigerator is shown in Figure 6. When mixing ratio of synthetic oil which possesses polar group exceeds the 90 weight % lubricity becomes bad. In addition under 10 weight % oil return it becomes not to be a fully.

[0032] Like above, when fluorine type oil synthetic oil where 5 to 50 weight % and hydrocarbon oil have 5 to 50 weight % and polar group is a range of 10 to 90 weight %, it reaches the point where it can do proper operation of freezer.

[0033] Refrigerator oil composition for HFC of this invention, coolant of especially HFC type mixing coolant of HFC type of 2 or more, coexisting with the mixed coolant which becomes, is suited when you use. And, corresponding to each coolant component of mixed coolant, it can mix each oil component of refrigerator oil composition for HFC.

[0034] As for for example fluorine type oil, startup schedule at time of decrease and refrigerant compressor starting of water content in mixed coolant which includes HFC143a, it can improve. As for hydrocarbon oil, as water content is decreased in mixed coolant for all HFC, it can hold down precipitation of precipitated matter in capillary tube or other expansion mechanism. Because synthetic oil which possesses polar group as shown in Table 2 regarding mixed coolant which includes HFC 143a, has had compatibility, it reaches point where it can designate oil return as fully.

[0035] Sealed type compressor of this invention fluorine type oil designates that refrigerator oil composition where the synthetic oil where 5 to 50 weight % and hydrocarbon oil have 5 to 50 weight % and polar group consists of 10 to 90 weight % is used as feature as refrigeration oil in system which uses mixed coolant of above-mentioned HFC type. rotary type compressor, reciprocating compressor and vane type compressor etc can be listed as the sealed type compressor which relates to this invention.

[0036] As for freezer of this invention, coolant, This coolant from low pressure is compressed in high pressure compression mechanism which, Cools coolant which was compressed to high pressure condenser structure which, condensation coolant which is done expansion is done expansion mechanism which, fluorine type oil it designates that refrigerator oil composition

混合冷媒を、冷凍機油としてフッ素系油が 5～50重量%、炭化水素系油が 5～50重量%および極性基を有する合成油が10～90重量%からなる冷凍機油組成物を含むことを特徴とする。本発明の冷凍装置としては、冷凍冷蔵庫、空気調和機等を挙げることができる。このような冷凍装置において、上述の混合冷媒と冷凍機油組成物を使用することにより、冷凍サイクル内の析出物の堆積を抑えることができ、信頼性が高く良好な性能を維持する冷凍サイクルが得られる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

## 実施例 1～実施例 9

フッ素系油としてデムナム S-65 (ダイキン社製、商品名) を、炭化水素系油としてナフテン系鉱油のスニソ 4 GSD (日本サンオイル社製、商品名) とパラフィン系鉱油のフレオール S32 (日鉱共石社製、商品名) とアルキルベンゼン系化合物のアトモス HAB56 (日本石油社製、商品名) とを、極性基を有する合成油としてポリエステル系油のフレオール α56 (日鉱共石社製、商品名) とポリエーテル系油であるポリアルキレングリコールとポリカーボネート油とをそれぞれ準備して表 5 に示す冷凍機油組成物を得た。なお、それぞれの混合比率はフッ素系油が10重量%、炭化水素系油が10重量%、極性基を有する合成油が10重量%とした。

【0038】

【表 5】

実施例	冷凍機油組成物		
	A成分	B成分	C成分
1	フッ素系油	ナフテン系鉱油	ポリエステル系油
2	同上	同上	ポリエーテル系油
3	同上	同上	ポリカーボネート系油
4	同上	パラフィン系鉱油	ポリエステル系油
5	同上	同上	ポリエーテル系油
6	同上	同上	ポリカーボネート系油
7	同上	アルキルベンゼン	ポリエステル系油
8	同上	同上	ポリエーテル系油
9	同上	同上	ポリカーボネート系油

where synthetic oil where 5 to 50 wt% and hydrocarbon oil have 5 to 50 wt% and polar group consists of 10 to 90 wt% is included as feature coolant which expansion is done mixing coolant of HFC type of 2 or more in freezer which possesses refrigeration cycle which consists of evaporator structure which evaporates and is closed airtight, as coolant, with mixed coolant which becomes, as refrigeration oil. As freezer of this invention, frozen refrigerator and air conditioner etc can be listed. It can hold down accumulation of precipitate inside refrigeration cycle in this kind of freezer, with above-mentioned mixed coolant and using the refrigerator oil composition, refrigeration cycle where reliability highly maintains performance which is satisfactory is acquired.

【0037】

[Working Example(s)] You explain below, concerning Working Example of this invention.

## Working Example 1 to Working Example 9

As fluorine type oil with Demnum S-65 (Daikin supplied and tradename), as hydrocarbon oil deviation oil 56 of polyester oil (Japan Energy Corporation (DN 69-056-8118) supplied and tradename) with preparing with polyalkylene glycol and polycarbonate oil which are a polyether type oil respectively スニソ 4GSD of naphthene type mineral oil (Japan Sun Oil Company, Ltd. supplied and tradename) with deviation oil S32 of the paraffin type mineral oil (Japan Energy Corporation (DN 69-056-8118) supplied and tradename) with Atmos HAB56 of alkylbenzene compound (Nippon Oil Co. Ltd. (DB 69-056-8167) supplied and tradename) with, as synthetic oil which possesses polar group, it acquired refrigerator oil composition which it shows in the Table 5. Furthermore, respective mixing ratio fluorine type oil synthetic oil where the 10 weight % and hydrocarbon oil have 10 weight % and polar group made 10 weight %.

【0038】

【Table 5】

これらの冷凍機油組成物 500ml および冷媒として HFC32 / HFC125 (重量比 60/40) 600g を図 2 に示した冷媒圧縮機に封入して冷凍サイクルを構成し空気調和機を組み立てた。

【0039】得られたそれぞれの空気調和機を、室内温度 20℃、室外温度 7℃ における暖房 2000 時間の運転を行った。運転終了後、各実施例における冷媒圧縮機をそれぞれ分解し、冷凍機油 (冷凍機油の全酸価は 0.01 mgKOH/g)、圧縮機部品であるモータコイルの電線被覆材および絶縁フィルムについて調べたところ、各実施例とも全てについて異常はなく非常に良好であることが判明した。各摺動部材についても、とくに顕著な摩耗は認められなく、吐出弁におけるカーボンスラッジもほとんど認められなかった。

【0040】また、運転終了後、キャピラリーチューブ部の析出物生成量を測定する手段としてキャピラリーチューブ内に窒素ガスを導入してその流量を測定した。その結果を図 7 に示す。なお、図 7 に示す比較例は冷凍機油組成物としてポリエステル系油であるフレオール α 56 のみを使用して炭化水素ワックスを含有する巻線油を使用したモータ部品を用いる以外は実施例 1 と同一の冷凍サイクルを構成し空気調和機を組み立て、実施例 1 と同一の条件で暖房 2000 時間の運転を行った後の窒素ガス流量測定結果を示す図である。図 7 に示すように実施例 1 から実施例 9 においては暖房 2000 時間の運転経過後の窒素ガス流速減少は比較例に比べて少なくなっており本発明の冷凍機油組成物が十分な効果を有することが認められた。さらに実施例 1 から実施例 9 は、冷凍サイクル内のキャピラリーチューブを分解してみても析出物の生成がほとんど認められなかった。

#### 【0041】実施例 10～実施例 13

フッ素系油としてデムナム S-65 を、炭化水素系油としてナフテン系鉱油のスニソ 4 GSD を、極性基を有する合成油としてポリエステル系油であるフレオール α 56 をそれぞれ準備して、それぞれの配合比率を変えて表 6 に示す冷凍機油組成物を得た。

#### 【0042】

Enclosing into coolant compressor which shows HFC32 / HFC125 (weight ratio 60/40) 600g in Figure 2, as the refrigerator oil composition 500 ml and coolant it formed refrigeration cycle and assembled air conditioner.

[0039] Respective air conditioner which it acquires, it drove heater 2000 hour in the interior temperature 20 °C and outdoors temperature 7 °C. After driving ending, coolant compressor in each Working Example was respectively disassembled, when you inspected refrigeration oil (As for total acid number of refrigeration oil 0.01 mg KOH/g), concerning electric wire cladding material and insulating film of motor coil which is a compressor part, there is not a fault and also each Working Example concerning all being very satisfactory was ascertained. Concerning each rubbing member, especially marked wear was not recognized, either carbon sludge in release valve was not for most part recognized.

[0040] In addition, after driving ending, introducing nitrogen gas into the capillary tube as means which measures precipitate produced amount of capillary tube section, it measured flow. Result is shown in Figure 7. Furthermore, as for Comparative Example which is shown in Figure 7, using only deviation oil 56 which is a polyester oil as refrigerator oil composition other than using the motor part which uses coil wire oil which contains hydrocarbon wax it forms the same refrigeration cycle and as Working Example 1 assembles air conditioner, as Working Example 1 after driving heater 2000 hour with same condition, it is a figure which shows the nitrogen gas flow measurement result. As shown in Figure 7, from Working Example 1 regarding Working Example 9 nitrogen gas flow rate decrease after driving passage of heater 2000 hour had decreased in comparison with Comparative Example and could recognize fact that refrigerator oil composition of this invention has sufficient effect. Furthermore as for Working Example 9, trying disassembling capillary tube inside the refrigeration cycle, it could not recognize formation of precipitate for the most part from Working Example 1.

#### [0041] Working Example 10 to Working Example 13

As fluorine type oil with Demnum S-65, as hydrocarbon oil preparing deviation oil 56 which is a polyester oil スニソ 4GSD of naphthene type mineral oil, as synthetic oil which possesses the polar group respectively, changing respective mixing ratio, it acquired the refrigerator oil composition which it shows in Table 6.

#### [0042]

【表 6】

実施例	冷凍機油組成物の混合比率（重量％）		
	フッ素系油	ナフテン系鉱油	ポリエステル系油
10	5	5	90
11	10	50	40
12	50	10	40
13	50	40	10

この冷凍機油組成物を使用する以外は実施例 1 と同一の冷凍サイクルを構成し実施例 1 と同一の空気調和機を組み立てた。

【0043】得られたそれぞれの空気調和機を、室内温度 20℃、室外温度 7℃における暖房 2000 時間の運転を行った。運転終了後、各実施例における冷媒圧縮機をそれぞれ分解し、冷凍機油（冷凍機油の全酸価は 0.01 mgKOH/g）、圧縮機部品であるモータコイルの電線被覆材および絶縁フィルムについて調べたところ、各実施例とも全てについて異常はなく非常に良好であることが判明した。各摺動部材についても、とくに顕著な摩耗は認められなく、吐出弁におけるカーボンスラッジもほとんど認められなかった。また、運転終了後のキャピラリーチューブを分解してみても析出物の生成がほとんど認められず、窒素ガス流量測定結果も実施例 1 と同一であった。

#### 【0044】実施例 14 および実施例 15

実施例 1 と同一の冷凍機油組成物を用い、冷媒として実施例 14 では HFC134a を、実施例 15 では HFC125 / HFC143a / HFC134a（重量比 44/52/4）の混合冷媒を用いる以外は実施例 1 と同一の冷凍サイクルを構成し実施例 1 と同一の空気調和機を組み立てた。得られたそれぞれの空気調和機を、室内温度 20℃、室外温度 7℃における暖房 2000 時間の運転を行った。

【0045】運転終了後、各実施例における冷媒圧縮機をそれぞれ分解し、冷凍機油（冷凍機油の全酸価は 0.01 mgKOH/g）、圧縮機部品であるモータコイルの電線被覆材および絶縁フィルムについて調べたところ、各実施例とも全てについて異常はなく非常に良好であることが判明した。各摺動部材についても、とくに顕著な摩耗は認められなく、吐出弁におけるカーボンスラッジもほとんど認められなかった。また、運転終了後のキャピラリーチューブを分解してみても析出物の生成がほとんど認められず、窒素ガス流量測定結果も実施例 1 と同一であった。

[Table 6]

Other than using this refrigerator oil composition, same refrigeration cycle as Working Example 1 was formed and same air conditioner as Working Example 1 was assembled.

[0043] Respective air conditioner which it acquires, it drove heater 2000 hour in the interior temperature 20 °C and outdoors temperature 7 °C. After driving ending, refrigerant compressor in each Working Example was respectively disassembled, when you inspected refrigeration oil (As for total acid number of refrigeration oil 0.01 mg KOH/g), concerning electric wire cladding material and insulating film of motor coil which is a compressor part, there is not a fault and also each Working Example concerning all being very satisfactory was ascertained. Concerning each rubbing member, especially marked wear was not recognized, either carbon sludge in release valve was not for most part recognized. In addition, trying disassembling capillary tube after driving ending, for the most part it could not recognize formation of precipitate, also the nitrogen gas flow measurement result was same as Working Example 1.

#### [0044] Working Example 14 and Working Example 15

With Working Example 14 HFC134a, with Working Example 15 other than using mixed coolant of the HFC 125 / HFC 143a / HFC134a (weight ratio 44/52/4), same refrigeration cycle as Working Example 1 was formed making use of the same refrigerator oil composition as Working Example 1, as coolant and same air conditioner as Working Example 1 was assembled. respective air conditioner which is acquired, it drove heater 2000 hour in interior temperature 20 °C and outdoors temperature 7 °C.

[0045] After driving ending, coolant compressor in each Working Example was respectively disassembled, when you inspected refrigeration oil (As for total acid number of refrigeration oil 0.01 mg KOH/g), concerning electric wire cladding material and insulating film of motor coil which is a compressor part, there is not a fault and also each Working Example concerning all being very satisfactory was ascertained. Concerning each rubbing member, especially marked wear was not recognized, either carbon sludge in release valve was not for



められず、窒素ガス流量測定結果も実施例 1 と同一であった。このように、本発明の冷凍機油組成物はいかなる HFC 系冷媒にも対応することができる。

#### 【0046】実施例 16

実施例 15 と同一の冷凍サイクルを構成し冷蔵庫を組み立てた。得られた冷蔵庫を室内温度 25℃ にて連続 2000 時間の運転を行った。

【0047】運転終了後の冷蔵庫を分解し、冷凍機油（冷凍機油の全酸価は 0.01 mgKOH/g）、圧縮機部品であるモータコイルの電線被覆材および絶縁フィルムについて調べたところ、全てについて異常はなく非常に良好であることが判明した。各摺動部材についても、とくに顕著な摩耗は認められなく、吐出弁におけるカーボンスラッジもほとんど認められず、窒素ガス流量測定結果も実施例 1 と同一であった。また、運転終了後のキャピラリーチューブを分解してみても析出物の生成がほとんど認められなかった。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明の HFC 系の冷媒と共存して密閉系内で使用される冷凍機油組成物はフッ素系油、炭化水素系油および極性基を有する合成油から構成されるので、HFC 系の冷媒と相溶性を有し、吸湿性が低く、潤滑性が良好で冷凍サイクル内での異物の析出がない。

【0049】また、フッ素系油を 5~50 重量%、炭化水素系油を 5~50 重量% および極性基を有する合成油を 10~90 重量% とすることにより、HFC 系の冷媒と相溶性、吸湿性および潤滑性をさらに良くすることができる。

【0050】さらに、上述の冷凍機油組成物は 2 以上の HFC 系の冷媒を混合してなる混合冷媒と共存して使用される系においても上述の諸特性を良好に保つことができる。

【0051】本発明の密閉型圧縮機は HFC 系の混合冷媒およびフッ素系油が 5~50 重量%、炭化水素系油が 5~50 重量% および極性基を有する合成油が 10~90 重量% からなる冷凍機油組成物を使用するので、密閉型圧縮機の起動特性、摺動部品の潤滑性に優れる。

most part recognized. In addition, trying disassembling capillary tube after driving ending, for the most part it could not recognize formation of precipitate, also the nitrogen gas flow measurement result was same as Working Example 1. This way, it can correspond refrigerator oil composition of this invention to every HFC type coolant.

#### [0046] Working Example 16

Same refrigeration cycle as Working Example 15 was formed and refrigerator was assembled. refrigerator which is acquired it drove continual 2000 hour with interior temperature 25 °C.

[0047] Refrigerator after driving ending was disassembled, when you inspected the refrigeration oil (As for total acid number of refrigeration oil 0.01 mg KOH/g), concerning electric wire cladding material and insulating film of motor coil which is a compressor part, there is not a fault and concerning all being very satisfactory was ascertained. Concerning each rubbing member, especially marked wear was not recognized, the carbon sludge or was not for most part recognized, nitrogen gas flow measurement result in release valve were same as Working Example 1. In addition, trying disassembling capillary tube after driving ending, it could not recognize formation of precipitate for most part.

#### [0048]

[Effects of the Invention] Coexisting with coolant of HFC type of this invention, because refrigerator oil composition which is used inside closed system is formed from synthetic oil which possesses fluorine type oil, hydrocarbon oil and polar group, it possesses coolant and compatibility of HFC type, moisture absorption is low, lubricity being satisfactory, is not precipitation of foreign matter inside refrigeration cycle.

[0049] In addition, coolant and compatibility, moisture absorption and lubricity of the HFC type furthermore can be made good fluorine type oil 5 to 50 weight % and hydrocarbon oil by designating synthetic oil which possesses 5 to 50 weight % and polar group as the 10 to 90 weight %.

[0050] Furthermore, mixing coolant of HFC type of 2 or more, coexisting with mixed coolant which becomes to maintain above-mentioned characteristics satisfactorily regarding system which is used it is possible the above-mentioned refrigerator oil composition.

[0051] Because sealed type compressor of this invention mixed coolant and fluorine type oil of HFC type uses refrigerator oil composition where synthetic oil where 5 to 50 weight % and hydrocarbon oil have the 5 to 50 weight % and polar group consists of 10 to 90 weight %, startup schedule of sealed type compressor, it is superior in lubricity of sliding part.



【0052】本発明の冷凍装置は、圧縮機構と、凝縮機構と、膨脹機構と、蒸発機構とからなる密閉された冷凍サイクルを有する冷凍装置において、冷媒として2以上のHFC系の冷媒を混合してなる混合冷媒を、冷凍機油としてフッ素系油が5～50重量%、炭化水素系油が5～50重量%および極性基を有する合成油が10～90重量%からなる冷凍機油組成物を含むので、各構成部品に支障を生じさせず、耐久性と信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】冷蔵庫用の冷凍サイクルを示す図である。

【図2】密閉型回転式圧縮機を破断して示す図である。

【図3】摩耗試験装置の断面を示す図である。

【図4】摩耗量試験結果を示す図である。

【図5】冷媒や冷凍機油に対する天然パラフィンワックスの溶解度を示す図である。

【図6】合成油の混合比率に対する摩耗量比の測定結果を示す図である。

【図7】キャピラリーチューブ内の窒素ガス流量測定結果を示す図である。

【符号の説明】

1.....ケーシング、2.....ステータ、3.....ロータ、4.....モータ機構、5.....圧縮機構、6.....供給管、7.....吐出管、8.....シャフト、9.....軸受け、10.....シリンダ、11.....サブベアリング、12.....クランク、13.....ローラ、14.....ブレード、15.....スプリング、21.....キャピラリーチューブ、22.....蒸発器、23.....圧縮機、24.....受台パイプ、25.....放熱パイプ、26.....クリーンパイプ、27.....冷蔵庫、31.....試験用シャフト、32、33.....Vブロック。

[0052] As for freezer of this invention, compression mechanism, condenser structure, expansion mechanism, It consists of evaporator structure, mixing coolant of HFC type of the 2 or more in freezer which possesses refrigeration cycle which is closed airtight, as coolant, because fluorine type oil it includes refrigerator oil composition where synthetic oil where 5 to 50 weight % and hydrocarbon oil have 5 to 50 weight % and polar group consists of the 10 to 90 weight % with mixed coolant which becomes, as refrigeration oil, it does not cause hindrance in each component, durability and reliability it can improve.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a figure which shows refrigeration cycle for refrigerator.

[Figure 2] Breaking sealed type rotary type compressor, it is a figure which shows.

[Figure 3] It is a figure which shows cross section of wear tester.

[Figure 4] It is a figure which shows amount of wear test result.

[Figure 5] It is a figure which shows solubility of natural paraffin wax for refrigerant and the refrigeration oil.

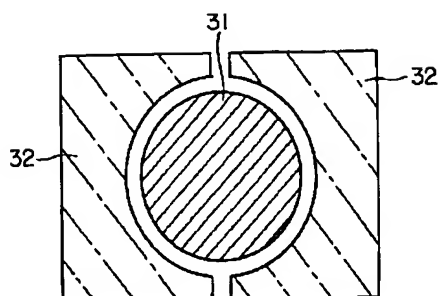
[Figure 6] It is a figure which shows measurement result of amount of wear ratio for mixing ratio of synthetic oil.

[Figure 7] It is a figure which shows nitrogen gas flow measurement result inside capillary tube.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

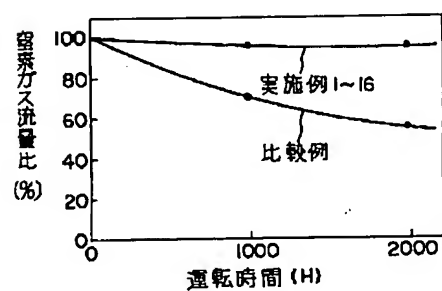
1..... casing, 2..... stator, 3..... rotor, 4..... motor mechanism, 5..... compression mechanism, 6..... supply pipe, 7..... discharge tube, 8..... shaft, 9..... bearing, 10..... cylinder, 11..... sub bearing, 12..... crank, 13..... roll, 14..... blade, 15..... spring, 21..... capillary tube, 22..... evaporator, 23..... compressor, 24..... arvil pipe, 25..... heat release pipe, 26..... clean pipe, 27..... refrigerator and shaft for 31..... test, 32, 33..... V-block.

【図 3】



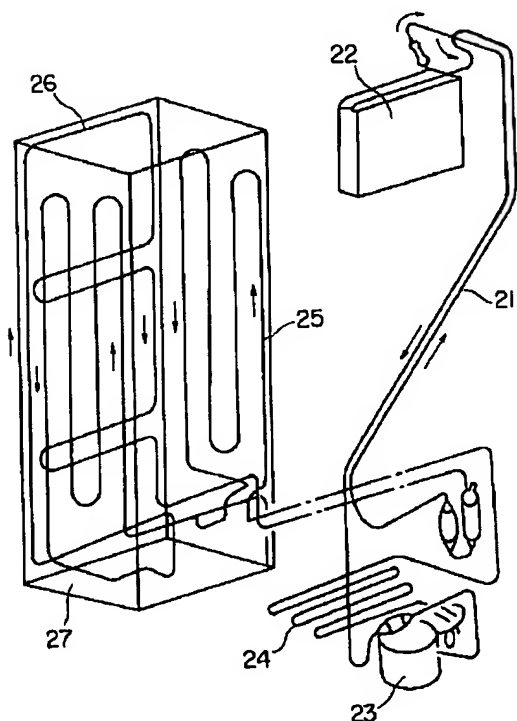
[Figure 3]

【図 7】



[Figure 7]

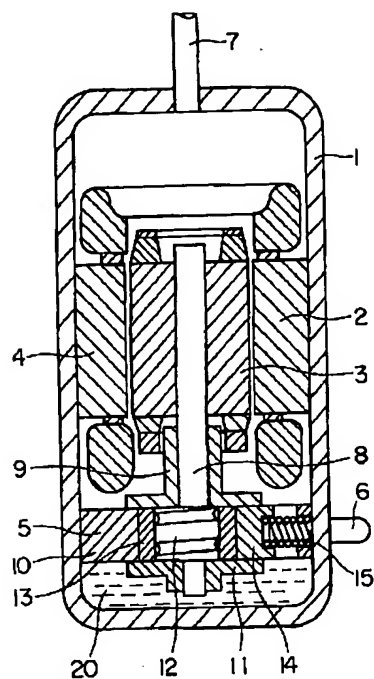
【図 1】



[Figure 1]

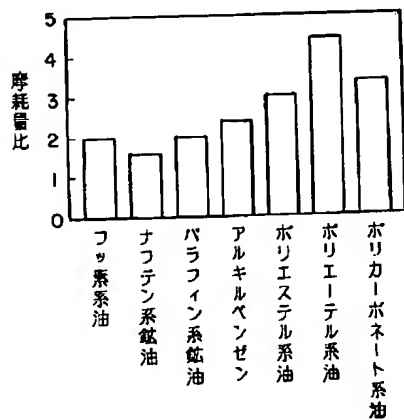
【図2】

[Figure 2]

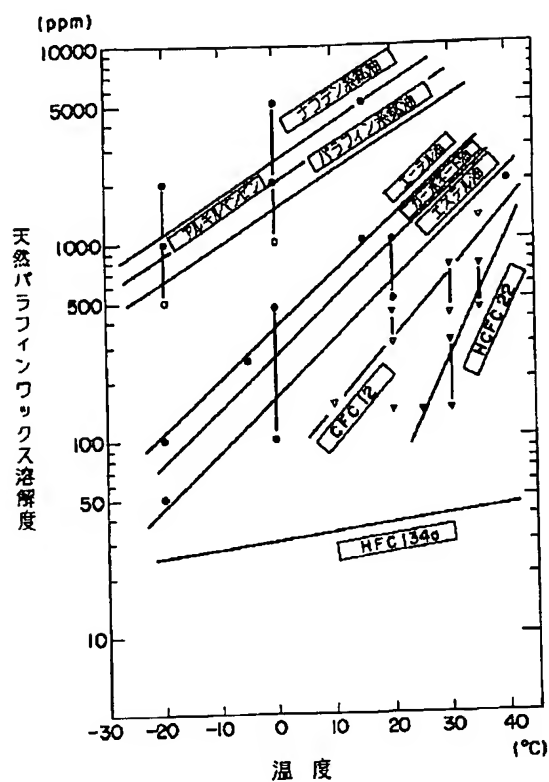


【図4】

[Figure 4]

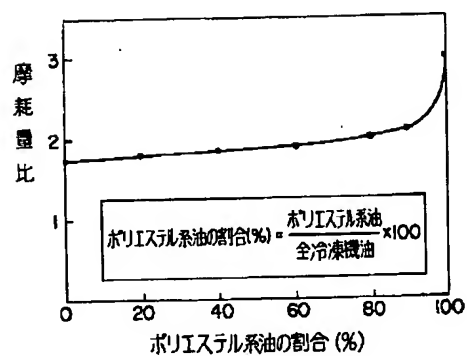


【図 5】



[Figure 5]

【図 6】



[Figure 6]